

Docket No. T36-158111M/KOH  
NGB.274

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re patent application of

Masanobu Ando, et al.

Serial No.: 10/627,983

Group Art Unit: 2878

Filing Date: July 28, 2003

Examiner: Unknown

For: SCINTILLATOR

Honorable Commissioner of Patents  
Alexandria, VA 22313-1450



**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of Japanese Application Number 2002-219542 filed on July 29, 2002, upon which application the claim for priority is based.

Respectfully submitted,

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Sean M. McGinn".

Sean M. McGinn, Esq.  
Registration No. 34,386

Date: 12/2/03  
McGinn & Gibb, PLLC  
Intellectual Property Law  
8321 Courthouse Road, Suite 200  
Vienna, VA 22182-3817  
(703) 761-4100  
Customer No. 21254

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-219542

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-219542 ]

出 願 人

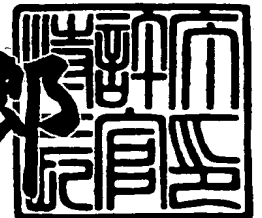
Applicant(s):

豊田合成株式会社

2003年 5月 6日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3033088

【書類名】 特許願  
【整理番号】 02P00132  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01L 33/00  
【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内

【氏名】 安藤 雅信

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内

【氏名】 沢崎 勝久

【発明者】

【住所又は居所】 奈良県生駒郡安堵町東安堵 1 4 5 0 - 1 1

【氏名】 中山 正昭

【特許出願人】

【識別番号】 000241463

【氏名又は名称】 豊田合成株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095577

【弁理士】

【氏名又は名称】 小西 富雅

【選任した代理人】

【識別番号】 100100424

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 知公

【選任した代理人】

【識別番号】 100114362

【弁理士】

【氏名又は名称】 萩野 幹治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045908

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0115878

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シンチレータ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 III族窒化物系化合物半導体からなるシンチレータ。

【請求項 2】 前記III族窒化物系化合物半導体は層構造を有する、ことを特徴とする請求項 1 に記載のシンチレータ。

【請求項 3】 前記III族窒化物系化合物半導体層は基板の上に形成されている、ことを特徴とする請求項 2 に記載のシンチレータ。

【請求項 4】 前記基板と前記III族窒化物系化合物半導体層との間にバッファ層が形成されている、ことを特徴とする請求項 3 に記載のシンチレータ。

【請求項 5】 前記III族窒化物系化合物半導体層はヘテロ構造を有する、ことを特徴とする請求項 2 ～ 4 の何れかに記載のシンチレータ。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のシンチレータを備えたシンチレーション計測器。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】

本発明はシンチレータに関する。その応用分野としては、放射線計測、放射線非破壊検査、放射線医療診断などである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

$\gamma$ 線やX線などの放射線を検出する検出器として、シンチレーション計測器が知られている。このシンチレーション計測器はシンチレータを備え、このシンチレータ中の電子状態が放射線によって励起されるとそれが基底状態に戻るときに蛍光を放出する。この光を検出してシンチレータに照射された放射線量が検定される。

よって、シンチレータには①放射線照射状態における高い量子効率、②蛍光寿命が短いことなどの特性が要求される。

【 0 0 0 3 】

## 【発明が解決しようとする課題】

結晶作製の容易さ、シンチレーション効率などの見地から、このようなシンチレータとしてアルカリハライド等のイオン結晶が用いられている。実用的には、アルカリハライドであるNaI、CsIに蛍光付活剤としてTlを添加したNaI:Tl、CsI:Tlが一般に広く使用されている。

これらNaIやCsIのイオン結晶は、結晶製作の容易さ、高効率シンチレーションなどの利点があるものの、水分を吸収して潮解するなど化学的安定性という点で課題がある。さらに、蛍光付活剤として添加されているTlは猛毒性の物質であり、人体や環境に対して悪影響を及ぼすという問題も抱えている。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

そこでこの発明は広く実用化されているシンチレーション材料の課題を克服し、化学的に安定でかつ無毒性のシンチレータを提供することを目的とする。

本発明者らはかかる理想的なシンチレータを得るべく鋭意検討を重ねてきたところ、III族窒化物系化合物半導体が上記の特性を具備することを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明はIII族窒化物系化合物半導体層からなるシンチレータである。

## 【0005】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

この明細書においてIII族窒化物系化合物半導体とは、一般式として $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ ) で表され、AlN、GaN及びInNのいわゆる2元系、 $Al_xGa_{1-x}N$ 、 $Al_xIn_{1-x}N$ 及び $Ga_xIn_{1-x}N$  (以上において $0 < x < 1$ ) のいわゆる3元系を包含する。III族元素の少なくとも一部をボロン(B)、タリウム(Tl)等で置換しても良く、また、窒素(N)の少なくとも一部もリン(P)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)等で置換できる。III族窒化物系化合物半導体層は任意のドーパントを含むものであっても良い。n型不純物として、シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)、セレン(Se)、テルル(Te)

e)、カーボン(C)等を用いることができる。p型不純物として、マグネシウム(Mg)、亜鉛(Zn)、ベリリウム(Be)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)等を用いることができる。

2種類のIII族窒化物系化合物半導体層を積層してこれをシンチレータとすることもできる。実施例ではGaNとInGaNとの積層体を用いている。3種類以上のIII族窒化物系化合物半導体層を積層してシンチレータとすることもできる。

#### 【0006】

シンチレータは層状に限られずに任意の形状をとることができる。例えばバルク状のIII族窒化物系化合物半導体を用いることも可能である。

このようなIII族窒化物系化合物半導体は機械的特性に優れることはもとより、化学的にも安定でかつ任意の形状に加工することも容易である。更には、後述の実施例で説明するようにIII族窒化物系化合物半導体は放射線が照射されると、常温で強い蛍光を放出する。

#### 【0007】

III族窒化物系化合物半導体層の形成方法は特に限定されないが、基板の上に周知の有機金属気相成長法(MOCVD法)、分子線結晶成長法(MBE法)、ハライド系気相成長法(HVPE法)、スパッタ法、イオンプレーティング法等によって形成することができる。

基板には、サファイア、窒化ガリウム、スピネル、シリコン、炭化珪素、酸化亜鉛、リン化ガリウム、ヒ化ガリウム、酸化マグネシウム、酸化マンガン等を挙げることができる。特に、サファイア基板を用いることが好ましい。サファイア基板を用いる場合にはそのa面又はc面を利用することが好ましい。結晶性のよいIII族窒化物系化合物半導体層を成長させるためである。

基板とIII族窒化物系化合物半導体からなる結晶層の間にはバッファ層を設けることができる。バッファ層はその上に成長されるIII族窒化物系化合物半導体の結晶性を向上する目的で設けられる。バッファ層はAlN、InN、GaN、AlGaN、InGaN、AlInGaN等のIII族窒化物系化合物半導体で形成することができる。

## 【0008】

このように基板上にIII族窒化物系化合物半導体層を形成してこれをシンチレータとすると、既存のIII族窒化物系化合物半導体層形成のプロセス装置をそのまま適用できる。従って、低い製造コストでシンチレータの製造が可能になる。

また、シンチレータとしては、III族窒化物系化合物半導体層があればよいので、基板及びバッファ層をIII族窒化物系化合物半導体層形成後に除去することもできる。これにより、基板から放出される蛍光の影響が無くなる。

## 【0009】

## 【実施例】

以下、この発明の実施例について説明する。

図1は実施例のシンチレータ1の構成を示す。各層のスペックは次の通りである。

層	組成	膜厚
第2の半導体層14	$\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	3 nm
第1の半導体層13	GaN	2 $\mu\text{m}$
バッファ層12	AlN	2 nm
基板11	サファイア	100 $\mu\text{m}$

## 【0010】

基板11の上にはバッファ層12を介してGaN層13を形成する。基板11にはサファイアを用いたが、これに限定されることはなく、サファイア、スピネル、シリコン、炭化シリコン、酸化亜鉛、リン化ガリウム、ヒ化ガリウム、酸化マグネシウム、酸化マンガン、ジルコニウムボライド、III族窒化物系化合物半導体単結晶等を用いることができる。さらにバッファ層はAlNを用いてMOCVD法で形成されるがこれに限定されることはなく、材料としてはGaN、InN、AlGaN、InGaN及びAlInGaN等を用いることができ、製法としては分子線結晶成長法(MBE法)、ハライド系気相成長法(HVPE法)、スパッタ法、イオンプレーティング法等を用いることができる。III族窒化物系化合物半導体を基板として用いた場合は、当該バッファ層を省略することができる。



さらに基板とバッファ層は半導体膜形成後に、必要に応じて、除去することもできる。基板から放出される蛍光の影響を防止することができるからである。

#### 【0011】

GaNからなる第1の半導体層13、InGaNからなる第2の半導体層14はバッファ層12の上に順にMOCVD法により形成される。

第1の半導体層13としてGaNの他に、AlN、InN、AlGaN、InGaN及びAlInGaN等を用いることができる。また、第2の半導体層14としてInGaNの他にGaN、AlN、InN、AlGaN、及びAlInGaN等を用いることができる。

#### 【0012】

図2には、シンチレータ1の特性を評価するための装置を示す。この装置でCu-K $\alpha$ 線源2(200W)から放出された放射線を図1に示したシンチレータ1に照射する。シンチレータ1から放出された蛍光を分光器4(カールツァイス社製)に通して、所定の波長の光のみを光電子増倍管3(浜松フotonクス製)へ到達させ、これで増幅検出する。

結果を図3に示す。

図3において、560nm付近にピークが現れるのはInGaNからなる第2の半導体層14によると考えられる。この波長の光の寿命は250ns程度であった。図3において650nmより長い波長にスペクトルが観察されるが、これはサファイア基板に起因するものである。前述のようにサファイア基板を除去することにより、この領域の蛍光を取り除くことができる。又、基板上にIII族窒化物系化合物半導体層を100 $\mu$ m程度の厚さに積層すれば同様に取り除くことができる。

#### 【0013】

但し、X線などの放射線を十分吸収して強いシンチレーションを生じさせるためには、III族窒化物系化合物半導体の結晶性を良好に保つことが必要であり、その点を考慮すると、例えば、数 $\mu$ m～数10 $\mu$ mのGaN層を数nm～数10nmのInGaN層で挟んだ、いわゆる単一若しくは多重の量子井戸層構造を数回～数十回繰り返した構造が好ましい。この構造においては、基板の影響を防止

することに加え、GaN層で主に吸収された放射線によって励起されたキャリアがInGaN井戸層に流れ込み、高効率シンチレーションを達成することができるからである。

## 【0014】

図2の系は開放された実験室内に設置されており、温度及び湿度に何ら注意することなく、繰返し図3の結果が得られた。

図3の結果から、今回シンチレーション開発目的で作成されたIII族窒化物系化合物半導体は、従来のアルカリハライド系材料と比較して、室温でも比較的局在性が強い発光中心を発光の起源とするため、シンチレータとして好適であることがわかる。

## 【0015】

図1のシンチレータ1を組み込んだシンチレーション計測器30の例を図4に示す。シンチレータ1に放射線が入射すると短い寿命の蛍光（閃光）を発し、この閃光は反射体31に反射されて光電子増倍管33の光電面32にあたって光電子を放出する。符号34は光電子増倍管33の高圧電源である。光電子増倍管33において光電子は約 $10^6$ 倍に増幅される。そして光電子増幅管33の出力パルスを前置増幅器35で更に増幅し、ディスクリミネータ36及び波形成形回路37によりパルス波形の整形を行い、計数回路38でパルスの計数を行う。この計数は放射線量に対応している。

## 【0016】

## 【発明の効果】

この発明のシンチレータはIII族窒化物系化合物半導体を主たる構成要素としている。III族窒化物系化合物半導体は放射線に対して室温でも比較的局在性が高く強い発光中心を有する。また、III族窒化物系化合物半導体は機械的安定性、化学的安定性にも優れている。したがって、III族窒化物系化合物半導体はシンチレータの材料として好適である。更に、III族窒化物系化合物半導体シンチレータは主に薄膜成長であるため、CCDなどのイメージセンサと組み合わせてX線イメージングへの適用も有用である。

## 【0017】

この発明は、上記発明の実施の形態及び実施例の説明に何ら限定されるものではない。特許請求の範囲の記載を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様もこの発明に含まれる。

【 0 0 1 8 】

以下、次ぎの事項を開示する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 はこの発明の実施例のシンチレータを模式的に示した断面図である。

【図 2】

図 2 は実施例の実験装置を示す。

【図 3】

図 3 は実施例のシンチレータの蛍光波長を示す。

【図 4】

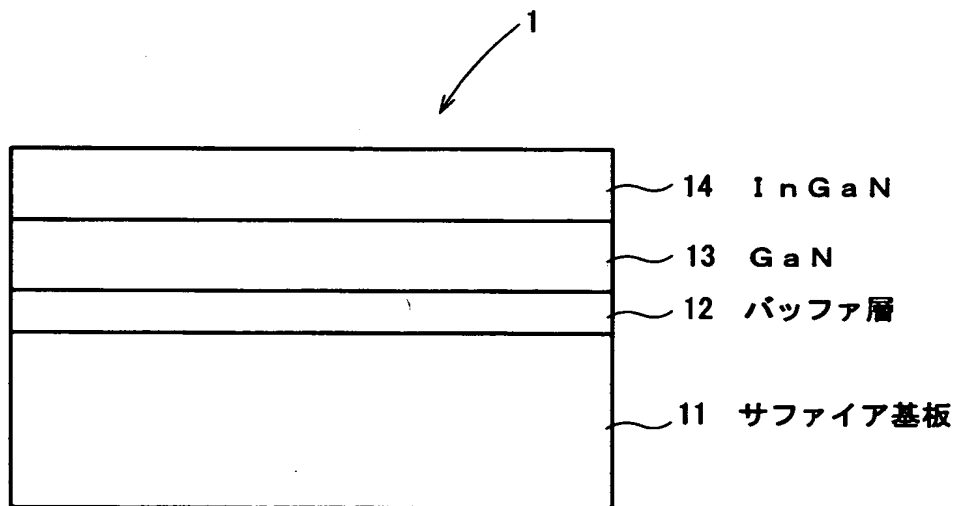
図 4 は実施例のシンチレーション計測器の構成を示すブロック図である。

【符号の説明】

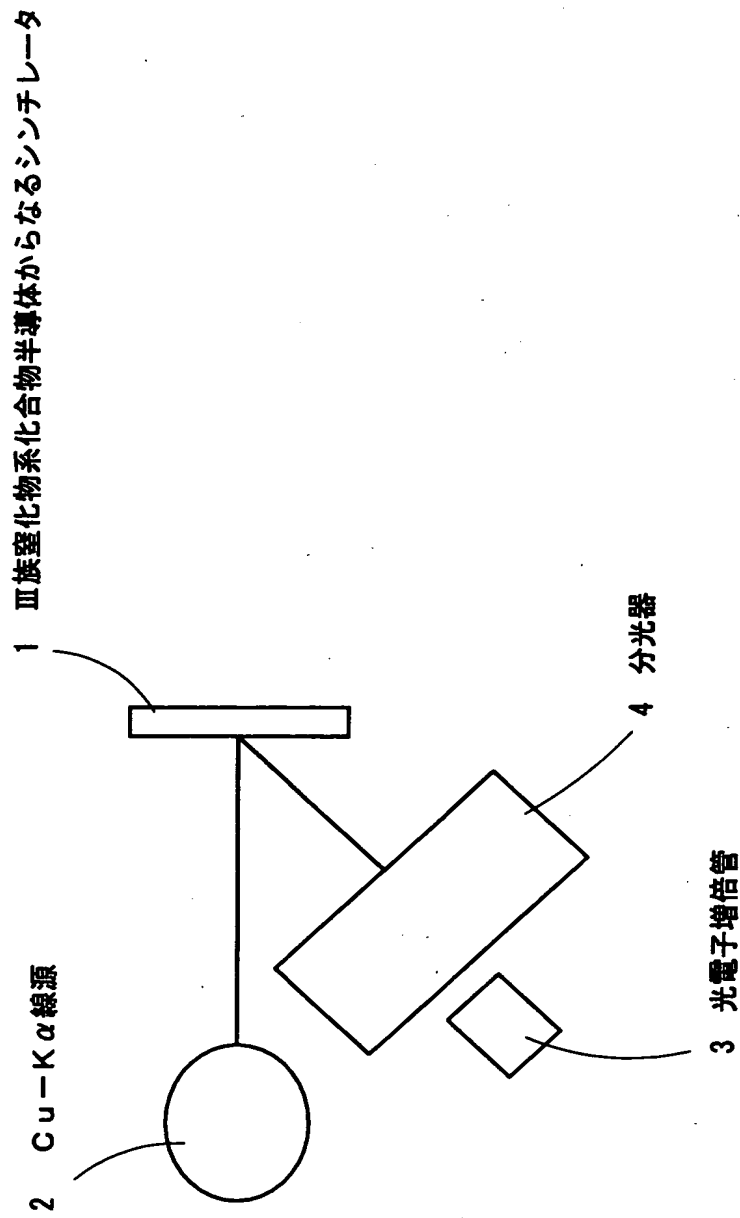
- 1、 2 1   シンチレータ
- 3、 3 3   光電子増倍管
- 4   分光器
- 3 0   シンチレーション計測器

【書類名】 図面

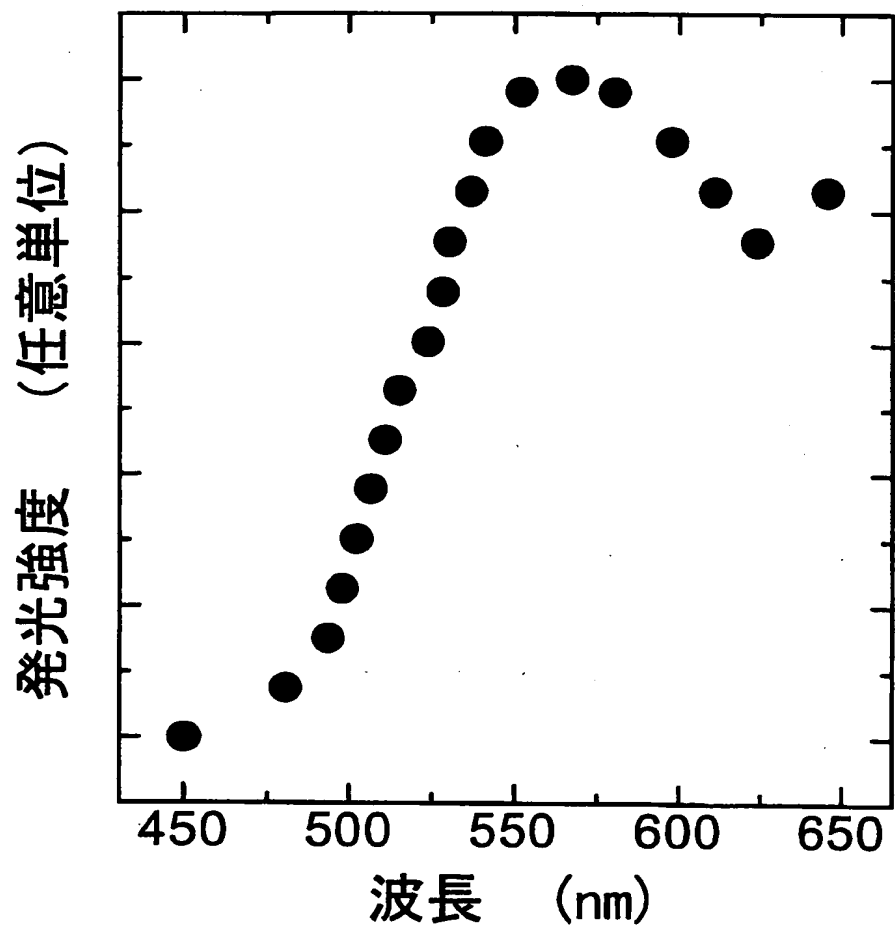
【図 1】



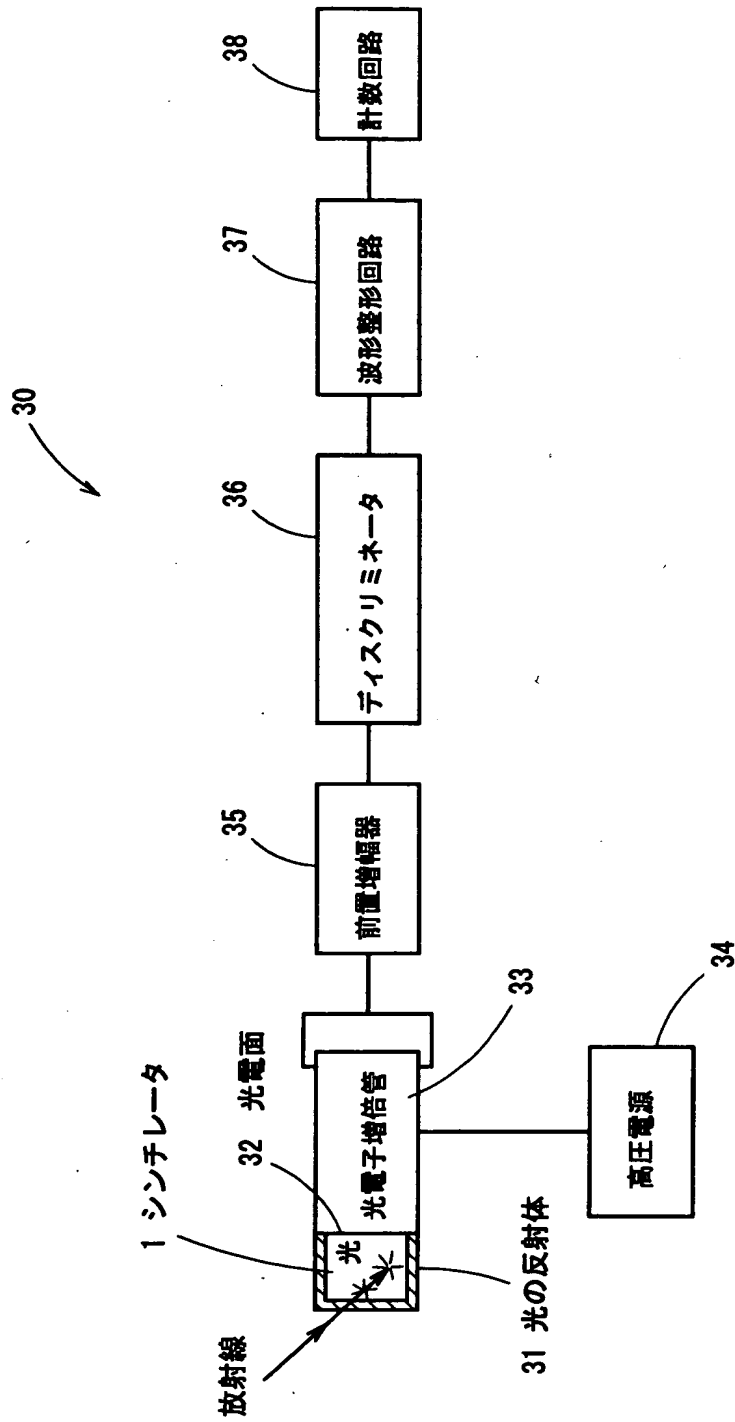
【図 2】



【図 3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 機械的特性に優れることはもとより、化学的にも安定でかつ蛍光寿命も充分短い半導体シンチレータを提供する。

【構成】 III族窒化物系化合物半導体層からなるシンチレータである。

【選択図】 図1



認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-219542
受付番号	50201113588
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 8月13日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 7月29日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000241463]

1. 変更年月日	1990年 8月 9日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地
氏 名	豊田合成株式会社